

## Innenschuh

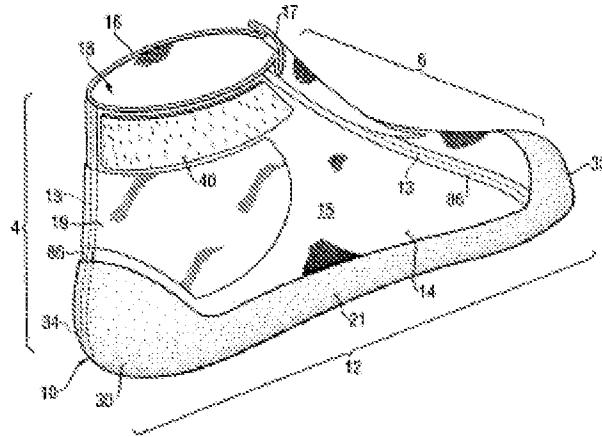
**Publication number:** DE19951542  
**Publication date:** 2001-05-17  
**Inventor:** YOON STEFAN (DE)  
**Applicant:** GORE W L & ASS GMBH (DE)  
**Classification:**  
- **international:** A43B7/12; A43B7/00; (IPC1-7): A43B19/00  
- **European:** A43B7/12B  
**Application number:** DE19991051542 19991026  
**Priority number(s):** DE19991051542 19991026

**Also published as:**

- WO0130190 (A1)
- EP1223823 (A1)
- EP1223823 (A0)
- EP1223823 (B1)
- ES2225249T (T3)

[Report a data error here](#)**Abstract of DE19951542**

An inner shoe (10) for fixing in an outer shoe (20) comprises a watertight inner shoe material (15) and a sole region (12) with a sole outer surface (14) comprising a coating (30), which forms a combination with the inner shoe material (15). Said coating (30) is preferably in a vulcanised elastomer. The inventive inner shoe (10) is durably watertight.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 199 51 542 A 1**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**A 43 B 19/00**

(21) Aktenzeichen: 199 51 542.5  
(22) Anmeldetag: 26. 10. 1999  
(43) Offenlegungstag: 17. 5. 2001

**DE 199 51 542 A 1**

(71) Anmelder:  
W.L. Gore & Associates GmbH, 85640 Putzbrunn,  
DE  
  
(74) Vertreter:  
Harrison, R., B.A. M.Sc. Ph. D., Pat.-Ass., 85604  
Zorneding

(72) Erfinder:  
Yoon, Stefan, 83043 Bad Aibling, DE

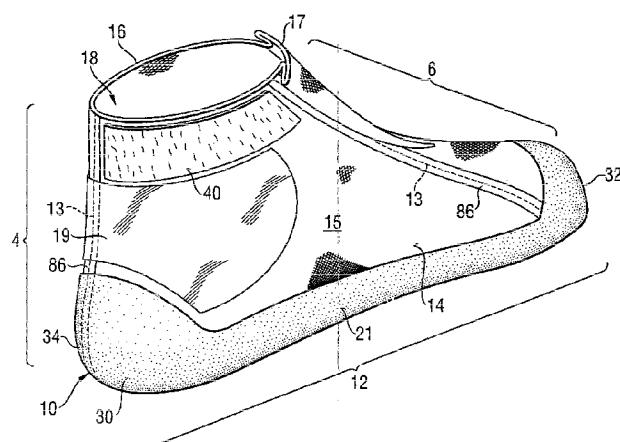
(56) Entgegenhaltungen:  
DE 36 28 913 C2  
DE 91 13 139 U1  
US 47 99 384  
US 47 25 481  
US 45 32 316  
US 44 93 870  
US 41 94 041  
US 41 87 390  
US 39 53 556

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Innenschuh

(57) Innenschuh (10) zur Befestigung in einem Außenschuh (20), umfassend ein wassererdichtes Innenschutzmaterial (15) und einen Sohlenbereich (12) mit einer Sohlenaußenseite (14), wobei die Sohlenaußenseite (14) mit einer Beschichtung (30) versehen ist, welche mit dem Innenschuhmaterial (15) einen Verbund bildet. Die Beschichtung (30) ist vorzugsweise aus einem vulkanisierten Elastomer. Der erfindungsgemäße Innenschuh (10) ist dauerhaft wassererdicht.



**DE 199 51 542 A 1**

# DE 199 51 542 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen aus einem Außenschuh herausnehmbaren wasserdichten Innenschuh. Weiter betrifft die Erfindung einen Schuh, der einen erfindungsgemäßen wasserdichten Innenschuh enthält und ein Verfahren zum Aufbringen einer Beschichtung auf den Sohlenbereich eines Innenschuh.

Wasserdierte Innenschuhe sind in der Schuhindustrie zur Herstellung wasserdichter Schuhe bekannt. Solche Innenschuhe haben meist die Form eines Sockens und bestehen aus einem wasserdichten Material. Sie werden während der Herstellung von wasserdichten Schuhen in einen wasserdurchlässigen Außenschuh fest oder lösbar befestigt.

Die US-Patentschrift mit der Nr. RE 34,890 (Sacre) beschreibt ein sockenähnliches Auskleidungsstück, im folgenden 10 Innensocke genannt, zum Einbringen in einen Schuh. Diese Innensocke bedeckt die innere Oberfläche eines Schuhs und besteht aus einem textilen Laminat, wobei zwischen zwei textilen Außenlagen eine wasserdierte und wasserdampfdurchlässige Funktionsschicht laminiert ist. Die Funktionsschicht macht den Schuh wasserdiert und gestaltet gleichzeitig einen Wasserdampfdurchlaß. Die Innensocke ist mit dem oberen Rand des Schuhs vernäht und zusätzlich über partielle (örtliche) Klebepunkte mit dem Schuh verbunden.

Die deutsche Patentschrift DE 36 28 913 C2 offenbart einen Schuh mit einem herausnehmbaren sockenartigen Innenfutter. Das Innenfutter besteht aus einem Innenfuttermaterial und ist mit einer Textilschicht kaschiert. Das Innenfuttermaterial ist eine luftdurchlässige, dampfdurchlässige und wasserdierte Funktionschicht. Fersen- und Achillessehnenbereich des Innenfutters sind mit einer verstieffenden äußeren Formauflage versehen, welche dem Innenfutter eine der Schaftform angepaßte Form verleiht. Diese Ausrüstung bedingt ein einfaches und faltenfreies Einbringen des Innenfutters in den Schuhinnenraum. Das Innenfuttermaterial ist waschbar.

Aus dem Italienischen Gebrauchsmuster IT TO 94 U 000135 ist ein herausnehmbares Futter bekannt, das mit Hilfe von Druckknöpfen, einem Reißverschluß oder Klettverschluß in einem Schuh befestigt wird. Zur wasserdierten Ausrüstung des Schuhs ist das Futter aus einem wasserdierten und wasserdampfdurchlässigen Material aufgebaut.

Nachteilig an den im Stand der Technik beschriebenen sockenartigen wasserdierten Innenschuhen ist, dass diese während ihrer vorgesehenen Verwendung einer starken mechanischen Beanspruchung ausgesetzt sind. Dies führt schon nach kurzer Zeit zu einer mechanischen Beschädigung des Innenschuhs, vor allem des wasserdierten Innenschuhmaterials. Eine Beschädigung des Innenschuhmaterials ist Grund dafür, daß der Innenschuh nicht mehr wasserdiert ist.

Das bekannte Innenschuhmaterial enthält eine wasserdierte Funktionsschicht wie beispielsweise eine Membrane oder ein Film. Diese Funktionsschicht ist in der Regel sehr dünn, um die Beweglichkeit des Innenschuhs nicht zu beeinträchtigen. Damit reichen schon kleinste Beschädigungen der Funktionsschicht aus, den Innenschuh wasserdurchlässig vorzufinden.

Bei Schuhen mit herausnehmbaren Innenschuhen können über die Befestigungsmittel zur Befestigung des Innenschuhs im Außenschuh Fremdkörper wie Steine, Körner, Staubpartikel und ähnliches in den Zwischenraum zwischen Außen- und Innenschuh gelangen. Diese Fremdkörper reiben und scheuern zwischen Außen- und Innenschuhmaterial und beanspruchen dabei das Innenschuhmaterial welches die dünne wasserdierte und wasserdampfdurchlässige Funktionschicht enthält. Diese Scheuer- und Reibungsbeanspruchung verursacht im Innenschuhmaterial die Entstehung von Löchern und Rissen und beschädigt dabei die Funktionsschicht derart, daß die Wasserdiichtigkeit des Innenschuhs nicht mehr gewährleistet ist.

Weiterhin ist ein herausnehmbarer Innenschuh nur an seinem oberen Innenschuhrand über verschiedene Befestigungsmittel mit dem Außenschuh verbunden. Dadurch befindet sich der Sohlenbereich des Innenschuh lose und frei beweglich innerhalb des Außenschuhs. Da keine innere Fixierung des Innenschuhs vorgesehen ist, kommt es während des Gebrauchs eines Schuhs zu Scheuer- und Reibungsbewegungen des Innenschuhs innerhalb des Außenschuhs. Besonders im Sohlen- und Fersenbereich kommt es durch die Auf- und Abwärtsbewegung der Fußsohle zu einer übermäßigen mechanischen Beanspruchung. Folge ist, dass sich wasserdierte Nähte aufreißen und Löcher und Risse innerhalb des Innenschuhmaterials und der Funktionsschicht entstehen. Befinden sich zusätzlich noch die oben angeführten Fremdkörper zwischen dem Innenschuh- und dem Außenschuhmaterial, wird die Beschädigung der Funktionsschicht beschleunigt. Der gesamte Schuh wird wasserundicht und verliert dadurch seine Funktionalität.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist ein wasserdieterter Schuh mit einem aus einem Außenschuh herausnehmbaren wasserdierten Innenschuh, wobei der Innenschuh widerstandsfähig gegenüber mechanischen Belastungen wie Scheuer- und Reibungsbewegungen ist und somit dauerhaft wasserdiert bleibt.

Eine zusätzliche Aufgabe der Erfindung ist ein aus einem Außenschuh herausnehmbarer wasserdieterter Innenschuh, der getrennt vom Außenschuh mehrmals waschbar ist, ohne seine Wasserdiichtigkeit zu verlieren.

Eine weitere zusätzliche Aufgabe besteht in einem wasserdierten Innenschuh, der sich innerhalb eines Außenschuhs derart verankern kann, dass es zu einer starken Haftung des Innenschuhs im Außenschuh kommt und somit Reibungsbewegungen zwischen Innenschuh und Außenschuh weitestgehend vermieden werden.

Desweitern ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines dauerhaft wasserdierten Innenschuhs zu entwickeln.

Die Aufgabe wird gelöst durch einen Schuh der einen Außenschuh und einen Innenschuh aufweist. Der Außenschuh hat einen ein Schuhbodenmaterial enthaltenden Schuhboden mit einer Schuhbodeninnenseite. Der Innenschuh weist ein wasserdiertes Innenschuhmaterial und einen Sohlenbereich mit einer Sohlenaußenseite auf. Die Sohlenaußenseite ist mit einer Beschichtung aus einem Elastomer versehen. Die Beschichtung geht mit dem Innenschuhmaterial einen Verbund ein.

In einer Ausführungsform weist die Beschichtung eine Reibungszahl von größer 0,9 bezogen auf das Schuhbodenmaterial der Schuhbodeninnenseite auf.

Mit einem derart gestalteten Innenschuh ist es möglich einen dauerhaft wasserdierten Schuh herzustellen. Durch die Beschichtung erhält die Sohlenaußenseite des Innenschuhs eine derart schützende Umhüllung, daß Scheuer- und Reibungsbewegungen als auch Fremdkörper im Sohlenbereich nicht zu einer Beschädigung des Innenschuhmaterials führen können.

# DE 199 51 542 A 1

Weiterhin ermöglicht die Beschichtung eine Haftung des Sohlenbereiches des Innenschuhs im Außenschuh. In Verbindung mit dem Schuhbodenmaterial zeigt der Innenschuh eine hohe Rutschfestigkeit. Diese Haftung der Beschichtung an dem Schuhbodenmaterial wird mit der Reibungszahl ausgedrückt, die das Beschichtungsmaterial in Bezug auf das Schuhbodenmaterial hat. Eine Haftung zwischen dem Schuhbodenmaterial und dem Elastomer wird bei einer Reibungszahl größer 0,9 erreicht. Vorzugsweise ist die Reibungszahl größer 1,5.

5

Die Reibungszahl ist abhängig von den verwendeten Materialien für den Schuhboden und der Beschichtung. Vorzugsweise enthält der Schuhboden eine Brandsohle, welche die Schuhbodeninnenseite bildet.

Durch die Haftung zeigt der Innenschuh einen festen Halt im Außenschuh und ist nicht mehr den früheren Scheuer- und Reibungsbewegungen eines loses eingehängten Innenschuhs ausgesetzt.

10

Mit dem erfindungsgemäßen wasserdichten Innenschuh ist es möglich, einen dauerhaft wasserdichten Schuh herzustellen. Die Beschichtung schützt sowohl die Sohlenaußenseite des Innenschuhs vor Scheuer- und Reibungsbewegungen als auch vor Fremdkörpern im Sohlenbereich.

15

Weiterhin ist der Innenschuh mit der Beschichtung waschbar. Der feste Verbund von Beschichtungsmaterial und Innenschuhmaterial ermöglicht es, dass der Innenschuh aus dem Außenschuh herausgenommen und gewaschen werden kann, ohne dass es zu Ablöseerscheinungen zwischen Innenschuhmaterial und Beschichtungsmaterial kommt. Unter Ablöseerscheinungen wird verstanden, wenn sich das Beschichtungsmaterial von dem Innenschuhmaterial beispielsweise während eines Waschvorganges löst und eine schützende Umhüllung der Sohlenaußenseite des Innenschuhs nicht mehr gegeben ist. Der Innenschuh kann mehr als zehn industrielle Waschzyklen ohne Ablöseerscheinungen durchlaufen. Nach dieser Anzahl von Waschzyklen ist der Innenschuh in gleicher Weise wasserdicht wie davor.

20

Das Elastomer, aus welchem die Beschichtung gebildet wird, ist vorzugsweise aus der Gruppe der synthetischen Polymere gewählt. Dazu gehören unter anderem Silikone, thermo-plastische Elastomere, Polyurethane, thermo-plastische Polyurethane. Auch eine Mischung von mindestens zwei der zuvor genannten Polymere kann gewählt werden. Ebenso kann Naturkautschuk gewählt werden.

25

Die Polymere, aus welchen die Beschichtung gebildet wird, liegen vorzugsweise in Form eines Polymer-Dispersion, einer Polymer-Lösung oder einer Polymer-Schmelze vor. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Beschichtung aus einer Polymer-Dispersion gebildet.

25

Bevorzugt kommt eine Polychloropren-Dispersion als in Wasser verteilter natürlicher oder synthetischer Kautschuk, zur Anwendung. Vorzugsweise wird eine Latexmischung mit einem Anteil an Naturkautschuk verwendet, weil ein solche Beschichtung hochelastisch und sehr dehnbar ist. Das bietet den Vorteil, dass die ausgehärtete Beschichtung die Knick- und Biegebeanspruchungen in einem Schuh aushält, ohne dass es zum Brechen oder Reißen der Beschichtung kommt. Weiterhin ist es mit der Polymer-Dispersion möglich, eine dünne Schicht Beschichtungsmaterial auf den Sohlenbereich aufzutragen, so dass der Innenschuh beweglich und flexibel bleibt.

30

Die Beschichtung kann durch Eintauchen, Bestreichen, Besprühen, Rollen oder mit einer Bürste auf die Außenseite des Sohlenbereiches des Innenschuhs aufgebracht werden. Vorzugsweise wird die Beschichtung durch Tränken bzw. Eintauchen des Innenschuhs in ein Bad mit der Polymer-Dispersion aufgebracht. Damit ist es möglich, die Beschichtung innerhalb der vorgegebenen Konturen des Sohlenbereiches genau aufzutragen und durch die Anzahl und die Dauer des Tauchvorganges eine definierte Dicke der Beschichtung einzustellen.

35

Die Polymer-Dispersion weist vor ihrem Auftrag auf den Sohlenbereich des Innenschuhs eine Viskosität zwischen 40–600 mPas/s auf. Vorzugsweise liegt die Viskosität bei 40–80 mPas/s. Mit dieser geringen Viskosität kann die Polymer-Dispersion in einer bevorzugten ersten Ausführungsform leicht in die Poren fließen und die Porenräume ausfüllen und somit einen festen und unlöslichen Verbund mit dem Innenschuhmaterial herstellen.

40

Der feste Verbund kann durch zwei bevorzugte Ausführungsformen erreicht werden, jedoch ist die Erfindung nicht auf diese Ausführungsformen beschränkt.

45

In einer ersten Ausführungsform enthält das Innenschuhmaterial vorzugsweise mindestens ein poröses Material, so dass das Elastomer und vorzugsweise die Polymer-Dispersion mindestens teilweise in die Poren des Innenschuhmaterials hineinpenetrieren kann. Das poröse Material kann eine poröse wasserdense Funktionsschicht, ein poröses textiles Flächengebilde oder ein textiles Laminat, welches mindestens eine poröse Funktionsschicht und mindestens ein poröses textiles Flächengebilde aufweist, darstellen. In dieser Ausgestaltung liegt der Vorteil, dass sich das Beschichtungsmaterial in den Poren des Innenschuhmaterials während des Vulkanisierprozesses verankert und ein fester Bestandteil des Innenschuhmaterials wird. Der Innenschuh kann problemlos mehrmals aus dem Außenschuh entfernt und gewaschen werden, ohne dass es zu einem Auflösen des Verbundes zwischen Innenschuhmaterial und Beschichtung kommt.

50

In einer anderen Ausführungsform enthält das Innenschuhmaterial neben einem textilen Flächengebilde eine nichtporöse wasserdense Funktionsschicht oder ein textiles Laminat mit mindestens einer nichtporösen Funktionsschicht. Das Elastomer, zum Beispiel in Form einer Polymer-Dispersion, dringt bis an die nicht poröse Funktionsschicht vor und lagert sich aufgrund der Adhäsionskräfte zwischen Funktionsschicht und Polymer-Dispersion an der Funktionsschicht an. Diese Anlagerung hat eine feste Haftung zwischen Beschichtung und Funktionsschicht zur Folge. Auch in diesem Fall kommt es zu einem festen Verbund zwischen dem Innenschuhmaterial und der Beschichtung. Weiter kann der Innenschuh beliebig oft aus dem Außenschuh entfernt und gewaschen werden, ohne dass es zu Ablöseerscheinungen zwischen Innenschuhmaterial und der Beschichtung kommt.

55

In einer bevorzugten ersten Ausführungsform ist das Innenschuhmaterial ein textiles Laminat mit einer wasserdenften und wasserdampfdurchlässigen Funktionsschicht, vorzugsweise eine Membrane aus expandiertem Polytetrafluorethylen (ePTFE). Dabei ist die Funktionsschicht auf mindestens ein textiles Flächengebilde laminiert. Dieses Flächengebilde ist ein Gewebe, ein Gestricke, ein Vlies oder ein Gewirke.

60

Die vorzugsweise Verwendung eines textilen Laminates mit einer wasserdenften und wasserdampfdurchlässigen Funktionsschicht als Innenschuhmaterial erreicht, dass der Innenschuh zusätzlich zur Wasserdichtigkeit auch wasserdampfdurchlässig ist. Somit wird Wasserdampf wie beispielsweise Schwitzfeuchtigkeit aus dem Innenschuh über die Funktionsschicht und durch das Außenschuhmaterial an die Umgebung abgegeben.

65

Das Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Innenschuhs mit einem Sohlenbereich und einer Außenseite

# DE 199 51 542 A 1

weist die folgenden Schritte auf:

- a) Bereitstellen eines Innenschuhs,
- b) Einführen eines Füllmaterials in den Innenschuh,
- c) Beschichten der Außenseite des Sohlenbereiches des Innenschuhs mit einem Elastomer.

5 Zusätzlich zu Schritt c) kann in einem weiteren Schritt d) ein Trocknen der Beschichtung erfolgen. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise bis zu einer Temperatur von 80°C in einer Zeit von maximal 30 min.

In einem weiteren Schritt e), der sich Schritt d) anschließt, erfolgt ein Vulkanisieren der Beschichtung. Die Vulkanisation findet vorzugsweise bei einer Temperatur von 120°C in einer Zeit von maximal 20 min statt.

10 Das Füllmaterial füllt das Innere des Innenschuhs aus und bringt den Innenschuh so in Form, dass die Beschichtung gleichmäßig im Sohlenbereich aufgetragen werden kann. Vorzugsweise ist das Füllmaterial ein Schuhleisten.

Der erfindungsgemäße Innenschuh soll nun anhand der folgenden Zeichnungen näher erläutert werden:

15 **Fig. 1** zeigt einen Schuh, der mit einem erfindungsgemäßen Innenschuh aufgebaut ist.

**Fig. 2** zeigt einen Schnitt durch einen Außenschuh mit einer Brandsohle und einem Innenschuh.

**Fig. 3** zeigt den erfindungsgemäßen Innenschuh.

**Fig. 4** zeigt einen Querschnitt eines textilen Laminates, welches Bestandteil eines Innenschuhes ist.

**Fig. 5** zeigt einen Querschnitt der Funktionsschicht, welche in **Fig. 3** verwendet wird.

**Fig. 6** zeigt einen bekannten Innenschuh.

20 **Fig. 7** zeigt die Verfahrensschritte a–c zur Aufbringung der erfindungsgemäßen Beschichtung.

## Definitionen

### Wasserdicht

25 Der Begriff wasserdicht bedeutet, dass das zu untersuchende Material einen Wassereintrittsdruck von mehr als 0,13 bar aushalten kann. Vorzugsweise kann das Material einem Wasserdruck von mehr als 1 bar standhalten. Die Messung erfolgt, indem eine Probe des zu untersuchenden Materials mit einer Fläche von 100 cm<sup>2</sup> einem ansteigenden Wasserdruk ausgesetzt wird. Zu diesem Zweck wird destilliertes Wasser mit einer Temperatur von 20 ± 2°C verwendet. Der Anstieg des Wasserdruckes beträgt 60 ± 3 cmH<sub>2</sub>O/min. Der Wassereintrittsdruck der Probe entspricht dem Druck, an welchem Wasser auf der gegenüberliegenden Seite der Probe durchschlägt. Die genaue Methode zur Durchführung dieses Testes ist in dem ISO-Standard Nr. 811 aus dem Jahre 1981 beschrieben.

### Wasserdampfdurchlässig

35 Der Begriff wasserdampfdurchlässig wird über den Wasserdampfdurchgangswiderstand Ret des so bezeichneten Materials definiert. Der Ret-Wert ist eine spezifische Materialeigenschaft von Flächengebilden bzw. Materialaufbauten, die den "latenten" Verdampfungswärmefluss durch eine gegebene Fläche infolge eines bestehenden stationären Partialdruckgradienten bestimmt.

40 Der Wasserdampfdurchgangswiderstand wird mit dem Hohenstein Hautmodellversuch ermittelt, welcher in der Standard-Prüforschrift Nr. BPI 1.4 vom September 1987 des Bekleidungsphysiologischen Instituts e. V. Hohenstein beschrieben wird.

Als wasserdampfdurchlässig wird ein(e) Membrane/Laminat definiert, die/das einen Ret von unter 150 (m<sup>2</sup>Pa)/W aufweist. Vorzugsweise weist die Funktionsschicht einen Ret von unter 20 (m<sup>2</sup>Pa)/W auf.

### Funktionsschicht

Der Begriff Funktionsschicht wird zur Beschreibung einer Schicht mit wasserdichten und wasserdampfdurchlässigen Eigenschaften verwendet.

### Reibungszahl

50 Die Bestimmung der Reibungszahl  $\mu$  dient der Beurteilung von Sohlenwerkstoffen bezüglich ihres Gleit-(Rutsch-)verhaltens auf definierten Bodenbelägen.

55 Die Reibungszahl ist eine Proportionalitätskonstante. Sie setzt sich aus der Reibungskraft  $F_R$  und der Normalkraft  $F_N$  zusammen. Die Reibungskraft  $F_R$  ist die an der Berührungsfläche zweier fester Körper aufgrund ihrer Rauheit wirkende Kraft, die die Bewegung der Körper gegeneinander hemmt. Sie wirkt parallel zur Berührungsfläche und entgegen der Bewegung. Sie ist proportional zur Auflagekraft, die einen Körper gegen den anderen drückt.

Es gilt  $F_R = \mu \times F_N$ .

60 Es wird zwischen der Haft- und der Gleitreibung unterschieden. Die Haftreibung ist die Reibung, die bei Beginn der Gleitreibung als Schwellenwert zu überwinden ist bzw. ist die Reibung zwischen relativ zueinander ruhenden Körpern bei denen die angreifende Kraft nicht ausreicht, um eine Relativbewegung hervorzurufen. Die Haftreibungszahl wird mit  $\mu_H$  bezeichnet.

Die Gleitreibung ist die Reibung zwischen relativ zueinander bewegten Körpern, welche unmittelbar nach Überwindung der Haftreibung bei der vorgegebenen Gleitgeschwindigkeit noch wirksam bleibt. Die Gleitreibungszahl wird mit  $\mu_D$  bezeichnet.

65 Die Bestimmung der Reibungszahl  $\mu$  erfolgt über die Bestimmung der Haft- ( $\mu_H$ ) und Gleitreibungskoeffizienten ( $\mu_D$ ) in Anlehnung an DIN 53375 "Bestimmung des Reibungsverhältnisses".

# DE 199 51 542 A 1

Das in der DIN 53375 beschriebene Prüfgerät besteht aus einem Antriebsmechanismus zur Erzeugung einer gleichförmigen Relativbewegung der beiden Reibpartner gegeneinander und einer Kraftmeßeinrichtung zur Registrierung der Reibekräfte. Die Relativbewegung kann durch einen bewegten Probetisch oder durch Bewegung der Meßeinrichtung in entgegengesetzter Richtung erreicht werden. Die Normalkraft  $F_N$  wird durch einen Reibklotz mit Filzbelag und einer Masse von 200 g erzeugt.

Für jede Messung werden zwei Probekörper mit je einer Fläche von 80 mm × 200 mm benötigt. Mindestens drei solcher Paare sind zu prüfen. Die Oberflächen der Probekörper sind frei von Verunreinigungen zu halten. Vorzugsweise werden die Oberflächen der Probekörper mit Alkohol gereinigt.

Der in Fig. 1 dargestellte Schuh 1 besteht aus einem Außenschuh 20 mit einem erfundsgemäßen Innenschuh 10. Der Innenschuh 10 hat einen oberen Innenschuhrand 16, der eine Innenschuhöffnung 18 zur Aufnahme eines Fußes umschließt. Vom Innenschuh 10 ist nur der obere Innenschuhrand 16 mit einer Befestigungsvorrichtung 40 sichtbar, da sich der übrige Innenschuh 10 innerhalb des Außenschuh 20 befindet.

Der Außenschuh 20 besteht aus einem Außenschuhhschaft 22 und einem Schuhboden 52. Der Schuhboden 52 ist der untere Bereich eines Schuhs 1 und enthält eine in Fig. 1 nicht dargestellte Brandsohle 27, eine Außensohle 24 und eine Laufsohle 54. In einer Ausführungsform weist der Schuhboden 52 nur eine Außensohle 24 und eine Laufsohle 54 auf. Der Schuhboden 52 weist mindestens ein Schuhbodenmaterial 53 auf.

Die Außensohle 24 und die Laufsohle 54 sind aus wasserdichtem Material wie Gummi oder Kunststoff wie beispielsweise Polyurethan oder aus nicht-wasserdichtem, jedoch atmungsaktiven Material wie insbesondere Leder oder mit Gummi- oder Kunststofffintarsien versehenem Leder. Vorzugweise kommt eine Kunststoffsohle aus Polyurethan zum Einsatz. Die Außensohle 24 ist an den Außenschuhhschaft 22 angespritzt, angezwickt, angeklebt oder angenäht. Die Laufsohle 54 ist an die Außensohle 24 angespritzt, angezwickt, angeklebt oder angenäht.

Der Außenschuhhschaft 22 ist mit einem wasserdurchlässigen Außenschuhmaterial aufgebaut, wie beispielsweise Leder oder textilen Materialien. Bei den textilen Materialien kann es sich um Gewebe, Gestricke, Gewirke, Flies oder Filz handeln. Diese textilen Materialien können aus Naturfasern oder Synthetikfasern hergestellt sein. Synthetikfasern sind beispielsweise aus Polyester, Polyamiden, Polypropylenen oder Polyolefinen oder Mischungen von wenigstens zwei solcher Materialien hergestellt.

Der Außenschuhhschaft 22 weist einen Zungenbereich 23 mit einer Zunge 25 auf. Die Zunge 25 kann in Form eines mit dem Außenschuhhschaft 22 verbunden Zungenbeutel oder als getrennt vom Außenschuhhschaft 22 frei bewegliche Zunge 25 vorliegen.

Auf der Außenseite 26 des Außenschuhhschafes 22 sind eine Mehrzahl von Verschlüsselementen wie zum Beispiel Ösen 36 zur Aufnahme eines Schnürbandes zur Befestigung des Schuhs 1 an einem Fuß befestigt. Anstelle der Ösen 36 können auch Haken, Schlaufen oder ein Klettverschluß vorgesehen sein.

Der Außenschuhhschaft 22 weist einen oberen Außenschuhrand 29 auf. Der obere Außenschuhrand 29 bildet eine Außenschuhöffnung 38 zur Aufnahme für den Innenschuh 10.

Am oberen Außenschuhrand 29 befindet sich vorzugsweise auf der Außenseite 26 eine Außenschuhbefestigungsvorrichtung 50 zur Befestigung des Innenschuhs 10.

Wie in Fig. 2 zu sehen enthält der Außenschuh 20 einen mindestens ein Schuhbodenmaterial 53 enthaltenden Schuhboden 52, welcher eine Brandsohle 27 enthält. Der Außenschuh 20 hat einen Außenschuhhschaft 22 mit einer Außenseite 26 und einer Innenseite 28. Ferner weist der Schuhboden 52 eine Außensohle 24 und eine Laufsohle 54 auf. Die Brandsohle 27 ist auf die Außensohle 24 geklebt und bildet mit ihrer zur Außenschuhöffnung 38 gerichteten Brandsohlenoberfläche 39 die Schuhbodeninnenseite 56. Die Brandsohle 27 weist ein Brandsohlenmaterial aus der Gruppe der Leder, Lederersatzstoffe, Kunststoffe und textilen Flächengebilden auf. In einer Ausführungsform ist die Brandsohle 27 eine Kombination aus mindestens zwei Brandsohlenmaterialien der Gruppe der Leder, Lederersatzstoffe, Kunststoffe, Gummi und textilen Flächengebilden. Das textile Flächengebilde kann ein Gewebe, ein Gestricke, ein Flies oder ein Gewirke sein, wobei vorzugsweise Nadelvliese eingesetzt werden. Als Kunststoff wird beispielsweise Nylon verwendet.

Vorzugweise wird eine Brandsohle 27 aus Leder oder Lederersatzstoffen gewählt. Gebräuchliche Brandsohlen 27 sind aus Viskose, zum Beispiel eine unter der Handelsbezeichnung TEXON® der Texon Mockmühl GmbH in Mockmühl, Deutschland erhältlichen Viskose-Brandsohle, oder eine Brandsohle aus Flies wie zum Beispiel Polyesterflies, dem Schmelzfasern zugesetzt sein können. Üblich ist auch eine Brandsohle 27 aus Leder oder verklebten Lederfasern.

In dem Außenschuh 20 befindet sich ein erfundsgemäßer Innenschuh 10 mit einer Beschichtung 30 in seinem Sohlenbereich 12. Der Sohlenbereich 12 des Innenschuhs 10 liegt auf der Oberfläche 39 der Brandsohle 27 auf, welche die Schuhbodeninnenseite 56 bildet.

Ein erfundsgemäßer Innenschuh 10 ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Der Innenschuh 10 enthält ein Innenschuhmaterial 15 und hat einen Sohlenbereich 12 und eine Außenseite 14. Der Innenschuh 10 hat einen oberen Innenschuhrand 16 der eine Innenschuhöffnung 18 zur Aufnahme eines Fußes umschließt. Am oberen Innenschuhrand 16 befindet sich eine Innenschuhbefestigungsvorrichtung 40 zum Anbringen des Innenschuhs 10 an der Außenschuhbefestigungsvorrichtung 50 des Außenschuhs 20.

Auf der Außenseite 14 des Innenschuhs 10 können Verstärkungsmaterialien oder Polsterungen 19 angebracht sein. Der Innenschuh 10 weist einen mit dem Innenschuhmaterial 15 verbundenen Zungenbeutel 17 auf.

Der Innenschuh 10 wird aus Einzelteilen bestehend aus Innenschuhmaterial 15 zusammengefügt.

Der Sohlenbereich 12 des Innenschuhs 10 umfaßt Spalte 32 und Ferse 34 sowie einen Sohlenrandbereich 21. Die Außenseite 14 des Innenschuhs 10 ist im Sohlenbereich 12 mit einer Beschichtung 30 versehen. Wie in Fig. 3 dargestellt, bedeckt die Beschichtung 30 in einer Ausführungsform vollständig den Sohlenbereich 12.

Der Innenschuh 10 und der Außenschuh 20 sind über eine erste Befestigungsvorrichtung 40 und eine zweite Befestigungsvorrichtung 50 miteinander verbunden. Die erste Befestigungsvorrichtung 40 und die zweite Befestigungsvorrichtung 50 können aus einem Klettverschluss, einem Reißverschluss, aus Haken und Ösen, aus Schnüren oder aus Druckknöpfen gebildet sein. In Fig. 3 ist die erste Befestigungsvorrichtung 40 beispielhaft als Klettverschluss ausgebildet. In einer bevorzugten Ausführungsform, wie in Fig. 1 dargestellt, werden hauptsächlich wasserdichte Druckknöpfe 62 ver-

# DE 199 51 542 A 1

wendet. Diese sind am oberen Randbereich von Innenschuh **10** und Außenschuh **20** befestigt. Zusätzlich können die Zunge **25** des Außenschuhs **20** und der Zungenbeutel **17** des Innenschuhs **10** über einen weiteren Klettverschluß aneinander befestigt sein.

Das Innenschuhmaterial **15** kann aus synthetischen oder natürlichen Material bestehen und ist wasserdicht.

5 Vorzugsweise weist das Innenschuhmaterial **15** eine wasserdichte und wasserdampfdurchlässige Funktionsschicht **45** auf, die mit mindestens einem textilen Flächengebilde **82** zu einem textilen Laminat **80** verbunden ist.

In **Fig. 4** ist der Querschnitt des textilen Laminates **80** aus einem Innenschuhmaterial **15** dargestellt. Das textile Laminat **80** besteht aus drei Lagen, einem ersten textilen Flächengebilde **82**, der wasserdichten und wasserdampfdurchlässigen Funktionsschicht **45** und einem zweiten textilen Flächengebilde **84**. Die Funktionsschicht **45** hat eine erste Seite **47** und eine zweite Seite **49**. Das erste textile Flächengebilde **82** und das zweite textile Flächengebilde **84** sind jeweils auf die erste Seite **47** bzw. auf der die zweiten Seite **49** der Funktionsschicht **45** laminiert. In einer Ausführungsform kann die Funktionsschicht **45** auch nur mit einem textilen Flächengebilde **82** verbunden sein.

10 Ein textiles Flächengebilde **82** kann ein Gewebe, ein Gestricke, ein Vlies oder ein Gewirke sein. Als Material können eine Vielzahl von Materialien wie Polyester, Polyamide (Nylon), Polyolefine und andere mehr in Frage kommen. Vorzugsweise ist das erste textile Flächengebilde **82** und das zweite textile Flächengebilde **84** ein glattes oder gerauhtes Ge-  
15 wirke aus Polyester.

15 Die Funktionsschicht **45** ist vorzugsweise eine Membrane oder ein Film. Geeignete Materialien für eine wasserdichte Funktionsschicht **45** sind Polytetrafluorethylen, Polyurethane, Polyurethan-Polyester, Polyethylen, Silikone, Polyolefine, Polyacrylate, Polyamide, Polypropylen einschließlich Polyetherester. Die Funktionsschicht **45** kann porös oder nichtporös sein.

20 Die Funktionsschicht **45** ist in einer Ausführungsform dieser Erfindung eine poröse polymere Schicht **60** mit einer kontinuierlichen nichtporösen hydrophilen wasserdampfdurchlässigen Schicht **70**. Ein solcher Schichtaufbau ist in **Fig. 5** zu sehen. Die Funktionsschicht **45** ist wasserdicht und hat einen Wasserdampfdurchgangswiderstand von weniger als  $150 \times 10^{-3} (\text{m}^2\text{bar})/\text{W}$ .

25 Vorzugsweise ist die poröse polymere Schicht **60** eine mikroporöse polymere Membrane mit einer mikroskopischen Struktur von offenen, miteinander verbundenen Mikrohohlräumen. Diese Schicht ist luftdurchlässig und wasserdampfdurchlässig.

30 Als Polymere für die mikroporöse Membrane können Kunststoffpolymere als auch elastische Polymere zur Anwendung kommen. Geeignete Polymere können zum Beispiel Polyester, Polyamide, Polyolefine, Polyketone, Polysulfone, Polycarbonate, Fluoropolymere, Polyacrylate, Polyurethane, Copolyetherester, Copolyetheramide und andere sein. Vor-  
35 zugsweise sind die Polymere Kunststoffpolymere.

35 Das am meisten bevorzugte mikroporöse polymere Material ist expandiertes Polytetrafluorethylen (ePTFE). Dieses Material zeichnet sich durch eine Vielzahl von offenen, miteinander verbundenen Hohlräumen aus, einem großen Hohlraumvolumen und einer großen Stärke. Expandiertes Polytetrafluorethylen ist weich, flexibel, hat stabile chemische Eigenschaften, einen hohen Wasserdampfübergang und eine Oberfläche mit einer guten Abweisung gegen Verunreinigungen. Die Patente US-A-3 953 566 und US-A-4 187 390 beschreiben die Herstellung solcher Membrane aus mikroporösem expandiertem Polytetrafluorethylen und es wird ausdrücklich auf diese Patente verwiesen.

40 Die kontinuierliche wasserdampfdurchlässige Schicht **70** ist ein hydrophiles Polymer. Ohne Beschränkung darauf sind geeignete kontinuierliche wasserdampfdurchlässige Polymere solche aus der Familie der Polyurethane, der Familie der Silikone, der Familie der Copolyetherester oder der Familie der Copolyetherester Amide. Geeignete Copolyetherester hydrophiler Zusammensetzungen werden in der US-A-4 493 870 (Vrouenraets) und US-A-4 725 481 (Ostapachenko) gelehrt. Geeignete Polyurethane sind in der US-A-4 194 041 (Gore) beschrieben. Geeignete hydrophile Zusammensetzungen sind in der US-A-4 2340 838 (Foy et al.) zu finden. Eine bevorzugte Klasse von kontinuierlichen wasserdampfdurchlässigen Polymeren sind Polyurethane, besonders solche, die Oxyethyleneinheiten enthalten wie in der US-A-4 532 316 (Henn) beschrieben ist.

45 Textile Lamine **80** mit der oben beschriebenen wasserdichten und wasserdampfdurchlässigen Funktionsschicht **45** sind bei der Firma W. L. Gore & Associates unter der Bezeichnung GORE-TEX® Laminat erhältlich.

Zur Herstellung eines Innenschuhs **10** werden aus einem Innenschuhmaterial **15** wie beispielsweise aus dem oben beschriebenen textilen Laminat **80** Einzelteile geschnitten und mit mindestens einer Naht **13** zu einem Innenschuh **10** zusammengefügt. Ein solcher gefertigter Innenschuh **10** ist in **Fig. 6** dargestellt. Die dabei entstehenden Nähte **13** können beispielsweise im Achillesfenserbereich **4** und im Vorderfußbereich **6** verlaufen. Als Achillesfenserbereich **4** eines Innenschuhs **10** wird der Bereich bezeichnet, wo sich die Achillesferse eines Fußes befindet. Der Vorderfußbereich **6** des Innenschuhs **10** umfaßt die Zehen und den Fußrücken eines Fußes. Die Nähte **13** können genäht, geschweißt oder geklebt sein und sind wasserdicht ausgebildet. Vorzugsweise werden die Nähte **13** dazu mit einem wasserdichten Nahtabdichtungsband **86** abgedichtet. Ein solches Nahtabdichtungsband **86** wird unter dem Markennamen GORE-SEAM® Nahtabdichtungsband von der Firma W. L. Gore & Associates vertrieben. Die Herstellung eines wasserdichten und wasserdampfdurchlässigen Innenschuh **10** wird in der US-Patentschrift RE 34,890 beschrieben und es wird ausdrücklich auf dieses Patent verwiesen.

50 Bezugnehmend auf **Fig. 3** ist die Außenseite **14** des Innenschuh **10** im Sohlenbereiches **12** mit einer Beschichtung **30** versehen.

55 Die Beschichtung **30** ist aus einem Elastomer. Vorzugsweise liegt ein vulkanisiertes Elastomer vor. Das Elastomer ist ein natürliches oder ein synthetisches Polymer. In einer Ausführungsform wird eine Mischung bestehend aus einem natürlichen und einem synthetischen Polymer auf den Innenschuh **10** aufgebracht. Als natürliches Polymer wird vorzugsweise Naturkautschuk gewählt. Die synthetischen Polymere kommen aus der Gruppe der Silikone, thermo-plastische Elastomere wie zum Beispiel Styrol-Butadien (SBS) oder Styrol-Isophoron (SJS), Polyurethane, thermo-plastische Polyurethane. Vorzugsweise werden die synthetischen Polymere aus der Gruppe der Polychloropren Homopolymere (CR), der Acrylnitril-Butadien-Copolymere (NBR) und der carboxylierten Acrylnitril-Butadien-Copolymers (XNBR), Polyurethane gewählt.

# DE 199 51 542 A 1

Das Elastomer kann aus einer Polymer-Dispersion, einer Polymer-Lösung oder einer Polymer-Schmelze gebildet werden. Vorzugsweise kommt eine Polymer-Dispersion **95** zur Anwendung. Aus der Gruppe der synthetischen Polymere wird vorzugsweise eine Polychloropren-Dispersion ausgesucht. Ein entsprechende Polymer-Dispersion **95** ist beispielsweise bei der Firma Polymer Latex GmbH, mit Sitz in Marl, Deutschland unter den Markennamen BAYPREN®Latex und PERBUNAN®N Latex erhältlich.

5

Besonders bevorzugt ist eine Polymer-Dispersion **95**, die aus einem BAYPREN®-Latex mit einem Anteil an Naturkautschuk besteht. Diese Polymermischung ist hochelastisch und sehr dehnbar. Sie ist beispielsweise bei der Firma WOLFF Gummi + Kunststoffe mit Sitz in Mörlenbach, Deutschland erhältlich.

10

Die Beschichtung **30** wird durch Tauchen, Besprühen oder Streichen eines Elastomers auf die Außenseite **14** des Innenbuches **10** im Sohlenbereich **12** aufgebracht.

Vorzugsweise wird der Innenschuh **10** in eine Polymer-Dispersion **95** getaucht.

Mit dem Aufbringen der Polymer-Dispersion **95** bildet diese einen Verbund mit dem Innenschuhmaterial **15**.

15

Liegt ein textiles Laminat **80** als Innenschuhmaterial **15** vor, dringt die Polymer-Dispersion **95** durch das erste textile Flächengebilde **82** bis zur Funktionsschicht **45** vor. Dabei wird das erste textile Flächengebilde **82** vollständig mit der Polymer-Dispersion **95** durchdränkt. Bei einer porösen Funktionsschicht **45** penetriert die Polymer-Dispersion **45** zusätzlich mindestens teilweise in die Poren der Funktionsschicht **45** hinein und bildet so einen festen Verbund zwischen textillem Laminat **80** und Polymer-Dispersion **95**.

15

Bei einer nichtporösen Funktionsschicht **45** lagert sich die Polymer-Dispersion **95** vorzugsweise blasenfrei an die Funktionsschicht **45** an. Bei diesem Vorgang kommt der Verbund durch die Haftung der Polymer-Dispersion **95** auf der nichtporösen Funktionsschicht **45** aufgrund von Adhäsionskräften zustande.

20

Für diese Vorgänge sind Polymer-Dispersionen **95** mit einer geringen Viskosität erforderlich. Die Viskosität einer Polymer-Dispersion liegt zwischen 40–600 mPas/sec, vorzugsweise zwischen 40–80 mPas/sec.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Innenschuhmaterial **15** ein textiles Laminat **80** mit einer mikroporösen Funktionsschicht **45**. Die Funktionsschicht **45** ist dabei eine mikroporöse ePTFE-Membrane, welche mit einem ersten Flächengebilde **82** aus einem Polyesterergewirke und einem zweiten Flächengebilde **84** ebenfalls aus einem Polyesterergewirke zusammenlaminiert ist.

25

Die Polymer-Dispersion **95** durchdringt während des Tauchvorganges das erste textile Flächengebilde **82** des textilen Laminat **80** und durchdränkt und ummantelt die Polyesterfasern dabei vollständig. Aufgrund der geringen Viskosität der Polymer-Dispersion **95** kann diese zumindest teilweise bis in die Poren der mikroporösen Funktionsschicht **45** gelangen. Die derart hineinpenetrierte Polymer-Dispersion **95** härtet innerhalb der Poren der Funktionsschicht **45** und der Poren des ersten textilen Flächengebildes **82** aus und bilden einen festen und nichtlösablen Verbund in sich und gleichzeitig mit dem textilen Laminat **80**.

30

Dieser Vorgang des Beschichtens der Außenseite **14** des Innenschuhs **10** im Sohlenbereich **12** ist nicht auf die Verwendung einer Polymer-Dispersion **95** beschränkt. Neben einer Polymer-Dispersion **95** können auch Polymer-Lösungen oder Polymer-Schmelzen zum Beschichten der Außenseite **14** verwendet werden.

35

In bevorzugter Weise wird die Beschichtung **30** durch Tauchen des Sohlenbereich **12** des Innenschuhs **10** in eine Polymer-Dispersion **95** aufgebracht.

35

Eine schematische Darstellung des Tauchvorganges ist in Fig. 7a–c dargestellt und wird nachstehend erläutert.

40

Die Fig. 7a–c zeigen einen Tauchbehälter **90**, in welchem sich ausreichend Polymer-Dispersion **95** mit Raumtemperatur zwischen 10–35°C, vorteilhafterweise um die 20°C befindet.

Der vorgefertigte Innenschuh **10** aus dem textilen Laminat **80** wird bereitgestellt. In den Innenschuh **10** wird ein Schuhleisten **98** eingeführt. Der Schuhleisten **98** hat die Funktion, den Innenschuh **10** auszufüllen und ihm somit eine dreidimensionale fußähnliche Form zu geben. Weiterhin ist dadurch die Oberfläche des Innenschuh **10** gestrafft und die Beschichtung **30** kann gleichmäßig und glatt aufgetragen werden. Der Schuhleisten **98** ist an einer Stange **92** schwenkbar ausgeführt.

45

In Fig. 7a ist der erste Schritt eines Tauchvorganges abgebildet. Der Innenschuh **10** wird so geschwenkt, daß der Fersenbereich **34** in die Polymer-Dispersion **95** eintaucht.

45

In einem zweiten Schritt, wie in Fig. 7b zu sehen, schwenkt der Innenschuh **10** in dem Tauchbehälter **90** derart, dass zu dem Fersenbereich **34** die Außenseite **14** des Sohlenbereiches **12** in die Polymer-Dispersion **95** eintaucht. Dabei wird auch ein Sohlenrandbereich **21** mit Polymer-Dispersion **95** bedeckt. Die Höhe des Sohlenrandbereiches **21** kann nach Bedarf durch höheres oder tieferes Eintauchen des Innenschuh **10** in die Polymer-Dispersion **95** eingestellt werden. Vorzugsweise beträgt die Höhe des Sohlenrandbereiches **21** nicht mehr als 5 cm.

50

In Fig. 7c ist ein dritter Schritt des Tauchvorganges abgebildet. Der Innenschuh **10** schwenkt aus dem Tauchbehälter **90** heraus. Dabei wird die Spitze **32** des Innenschuh **10** in die Polymer-Dispersion **95** tief eingetaucht.

55

Mit diesen drei Schritten 7a–7c hat der gesamte Sohlenbereich **12** eine Beschichtung **30** aus der Polymer-Dispersion **95** erhalten.

55

Die Schichtdicke  $d$  der Beschichtung **30** sollte mehr als 0,2 mm betragen. Vorzugsweise soll die Schichtdicke  $d$  zwischen 0,4 mm bis 4 mm betragen. Besonders bevorzugt ist eine Schichtdicke  $d$  von 1 mm, damit der Innenschuh **10** beweglich und flexibel bleibt.

60

Nach dem Tauchvorgang wird zur Aushärtung der Polymer-Dispersion **95** die Beschichtung **30** getrocknet und vulkanisiert. Die Trocknung schließt sich unmittelbar an den Tauchvorgang an. Dieser Verfahrensschritt dient dem Entfernen von Feuchtigkeit aus der Polymer-Dispersion **95**, um bei dem späteren Vulkanisierungsvorgang die Bildung von Blasen in der Beschichtung **30** durch verdampfende Feuchtigkeit zu verhindern. Die Trocknung findet in einem Ofen bei einer Temperatur um die 70°C in einer Zeit von maximal 30 min statt. Als Trockenofen kann ein Durchflußtrockner der Firma Heraeus verwendet werden.

65

Das Vulkanisieren findet anschließend an die Trocknung statt und dient dem Aushärten der Polymer-Dispersion **95** auf und in dem Innenschuhmaterial **15**. Dieser Schritt erfolgt in einem Ofen bei einer Temperatur um die 120°C in einer Zeit von maximal 20 min. Als Ofen kann ein bekannter Trockentunnel der Firma UVSM zur Anwendung kommen.

# DE 199 51 542 A 1

In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird die Beschichtung **30** durch Sprühen auf den Sohlenbereich **12** aufgetragen. Dazu wird ein vorgefertigter Innenschuh **10** aus dem textilen Laminat **80** bereitgestellt. In den Innenschuh **10** wird ein Schuhleisten **98** eingeführt. Die Außenseite **14** des Innenschuh **10** wird mit Ausnahme des Sohlenbereiches **12** abgedeckt, so daß der Sohlenbereich **12** mit Spitze **32**, Ferse **34** und Sohlenrandbereich **21** frei bleibt. Eine handelsübliche Spritzpistole beispielsweise eine Spritzpistole GR **92** der Firma Sata aus Korn-Westheim, Deutschland wird mit einer Polymer-Dispersion **95** gefüllt. Der freie Sohlenbereich **12** des Innenschuh **10** wird mit der Polymer-Dispersion **95** aus der Spritzpistole besprüht bis der gesamte Sohlenbereich **12** visuell homogen mit der Polymer-Dispersion **95** bedeckt ist. Über die Dauer des Sprühvorganges kann die Dicke der Beschichtung **30** eingestellt werden. Anschließend wird zur Aushärtung der Polymer-Dispersion **95** die Beschichtung **30** getrocknet und vulkanisiert.

Von dem erfindungsgemäßen Innenschuh **10** mit Beschichtung **30** im Sohlenbereich **12** wurde die Reibungszahl  $\mu$  im Verhältnis zu üblicherweise verwendeten Schuhbodenmaterialien und dem beschichteten Innenschuhmaterial **15** bestimmt.

Die Durchführung des Versuches und die Auswertung erfolgt entsprechend der DIN 53375. Dazu wird das Reibungsverhalten von einem Innenschuhmaterial **15** mit erfindungsgemäßer Beschichtung **30** gegen zwei Brandsohlenmaterialien untersucht. Der erste Probekörper ist das erfindungsgemäße Innenschuhmaterial **15** mit Beschichtung **30**. Der zweite Probekörper sind zwei Brandsohlenmaterialien als Reibuntergrund. Das erste Brandsohlenmaterial ist das oben beschriebene TEXON® und das zweite Brandsohlenmaterial ist ein Brandsohlenleder.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse dargestellt:

20

Tabelle 1

Haft- und Reibungskoeffizienten

	Reibuntergrund Texon		Reibuntergrund Brandsohlenleder	
	$\mu_{\text{Haft}}$	$\mu_{\text{Gleit}}$	$\mu_{\text{Haft}}$	$\mu_{\text{Gleit}}$
Artikel 1 (Hülle)				
Probe 1	2,05	2,02	3,42	3,09
Probe 2	2,19	2,20	3,50	3,25
Probe 3	2,41	2,39	4,14	3,45
Artikel 2 (Innenschuh)				
Probe 1	2,27	2,23	3,05	3,00
Probe 2	1,93	1,89	2,85	2,49
Probe 3	2,08	2,05	3,44	3,18

Das Innenschuhmaterial ist in zwei Ausführungen getestet worden. Artikel 1 (Hülle) ist eine Flächenware in Form eines textilen Laminates **80** mit dem erfindungsgemäßen Überzug **30**. Artikel 2 (Innenschuh) stellt den erfindungsgemäßen Innenschuh **10** mit Überzug **30** im Sohlenbereich **12** dar.

Die Versuchsergebnisse zeigen sehr hohe Werte sowohl für die Haft- als auch für den Gleitreibungskoeffizienten. Für die Paarung Überzug **30**/Brandsohlenleder gehen die Werte durchschnittlich über 3. Diese hohen Werte sind auf eine besonders gute Haftung zwischen den Probekörpern zurückzuführen. Bei einer gleichbleibenden Normalkraft  $F_N$  sind sehr große Reibungskräfte notwendig, um die Probekörper gegeneinander zu bewegen. Daraus resultieren die hohen Reibungskoeffizienten.

Weiterhin wurde die Anzahl der industriellen Waschzyklen ermittelt, ohne dass es zu Ablöseerscheinungen zwischen Innenschuhmaterial **15** und Überzug **30** kommt.

Der Innenschuh **10** kann aus dem Außenschuh **20** entnommen und gewaschen werden. Der Waschvorgang entspricht einem industriellen Waschzyklus und kann beispielsweise mit einer Waschmaschine der Marke Electrolux Wascator TT 600 durchgeführt werden.

Der industrielle Waschzyklus für den Innenschuh **10** hat bei dieser Art Waschmaschine folgenden Vorgang, wobei die gewünschte Temperatur für das Waschen größer als 40°C ist und vorzugsweise bei 60°C liegt.

55

## Hauptwäsche 1

Wasser bis zu einem Niveau von 170 Einheiten wird eingelassen und auf die gewünschte Temperatur erhitzt. 170 Einheiten entspricht eine Wassermenge von 75 l in der obengenannten Waschmaschine. Dieses stellt ein Flottenvhältnis von etwa 1 kg Wäsche zu 5 l Wasser dar. Danach wird ein Normalwaschgang-Programm für 20 Minuten mit Waschmittel durchgeführt. Danach wird das Wasser ausgelassen, was etwa eine Minute dauert, und anschließend wird kaltes Leitungswasser beispielsweise um  $15 \pm 5^\circ\text{C}$  einglassen.

## Hauptwäsche 2

Wasser bis zu einem Niveau von 170 Einheiten wird eingelassen und auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Danach wird ein Normalwaschgang-Programm für 10 Minuten mit Waschmittel durchgeführt. Danach wird das warme Wasser ausgelassen, was etwa eine Minute dauert, und anschließend wird kaltes Leitungswasser beispielsweise um  $15 \pm 5^\circ\text{C}$  einglassen.

# DE 199 51 542 A 1

## Spülen 1

Wasser bis zu einem Niveau von 190 Einheiten wird eingelaufen und auf die gewünschte Temperatur erhitzt. 190 Einheiten entspricht eine Wassermenge von 83 l in der obengenannten Waschmaschine. Danach wird ein Normalwaschgang-Programm für 2 Minuten ohne Waschmittel durchgeführt. Danach wird das Wasser ausgelaufen, was etwa eine Minute dauert, und anschließend wird kaltes Leitungswasser beispielsweise um  $15 \pm 5^{\circ}\text{C}$  eingelaufen.

5

Dieser Spülvorgang wird insgesamt zweimal durchgeführt (Spülen 2).

## Schleudern 1

10

Nach dem dritten Spülvorgang wird die Wäsche geschleudert für 2 Minuten bei Niedertour, welche eine Schwerkraft von 60 G entspricht, und anschließend für 3 Minuten bei Hochtour, welche eine Schwerkraft von 160 G entspricht.

## Spülen 2

15

Dieser Spülgang ist identisch mit dem ersten Spülvorgang.

## Schleudern 2

20

Dieser Schleudervorgang ist identisch mit dem ersten Schleudervorgang.

Danach ist der Waschzyklus zu Ende und die Wäsche kann von der Waschmaschine entfernt werden.

Als Waschmittel für den Innenschuh wird vorzugsweise Leggil Super der Firma Henkel KGaA mit 15 g/kg Wäsche im ersten Waschvorgang und 10 g/kg Wäsche im zweiten Waschvorgang verwendet.

25

Der erfindungsgemäße Innenschuh **10** kann sich dem obigen Waschzyklus zehn Mal unterziehen, ohne das es zu Ablöseerscheinungen zwischen Beschichtung **30** und Innenschuhmaterial **15** kommt und das Innenschuhmaterial **15** seine wasserdichten und wasser dampfdurchlässigen Werte verliert. Ablöseerscheinungen treten dann auf, wenn sich der Überzug **30** von dem Innenschuhmaterial trennen kann und eine schützende Unhüllung der Sohlenaußenseite **14** des Innenschuhs **10** nicht mehr gegeben ist.

30

Weiterhin ist der Innenschuh **10** nach zehn Waschzyklen wasserdicht. Dazu wurde der Innenschuh **10** nach 10 Waschzyklen in einer Testvorrichtung und nach einem Verfahren entsprechend dem US-Patent 4,799,384 auf Wasserdichtheit getestet. Zu diesem Test wird der Innenschuh **10** mit Druckluft belastet und in einen Behälter mit Wasser abgesenkt.

Treten innerhalb der Testzeit Luftblaschen aus dem Innenschuh **10** in das Wasser, liegt keine Wasserdichtheit vor.

Bei dem erfindungsgemäßen Innenschuh **10** traten auch nach 10 Waschzyklen keine Luftblaschen aus, so daß der Innenschuh **10** wasserdicht ist.

35

## Bezugszeichenliste

<b>1</b> Schuh	
<b>4</b> Achillesfersenbereich	
<b>6</b> Vorderfußbereich	40
<b>10</b> Innenschuh	
<b>12</b> Sohlenbereich Innenschuh	
<b>13</b> Nähte	
<b>14</b> Außenseite Innenschuh	
<b>15</b> Innenschuhmaterial	45
<b>16</b> oberer Innenschuhrand	
<b>17</b> Zungenbeutel	
<b>18</b> Innenschuhöffnung	
<b>19</b> Verstärkungsmaterialien/Polsterungen	
<b>20</b> Außenschuh	50
<b>21</b> Sohlenrandbereich Innenschuh	
<b>22</b> Außenschuhschaft	
<b>23</b> Zungenbereich	
<b>24</b> Außensohle	
<b>25</b> Zunge	55
<b>26</b> Außenseite Außenschuhschaft	
<b>27</b> Brandsohle	
<b>28</b> Innenseite Außenschuhschaft	
<b>29</b> oberer Rand des Außenschuhschaftes	
<b>30</b> Beschichtung	60
<b>32</b> Spitze Innenschuh	
<b>34</b> Ferse Innenschuh	
<b>36</b> Ösen	
<b>38</b> Außenstichöffnung	
<b>39</b> Oberfläche Brandsohle	
<b>40</b> Befestigungsvorrichtung Innenschuh	65
<b>45</b> Funktionsschicht	
<b>47</b> erste Seite Funktionsschicht	

**49** zweite Seite Funktionsschicht  
**50** Befestigungsvorrichtung Außenschuh  
**52** Schuhboden  
**53** Schuhbodenmaterial  
**54** Laufsohle  
**56** Schuhbodeninnenseite  
**60** poröse polymere Schicht  
**62** Druckknöpfe  
**70** hydrophile wasserdampfdurchlässige Schicht  
**80** textiles Laminat  
**82** erstes textiles Flächengebilde  
**84** zweites textiles Flächengebilde  
**86** Nahtabdichtungsband  
**90** Tauchbehälter  
**92** Stange  
**95** Polymer-Dispersion  
**98** Füllmaterial

## Patentansprüche

20 1. Schuh (**1**) mit  
    einem Außenschuh (**20**) mit einer Außenschuhöffnung (**38**) und einem in dem Außenschuh (**20**) befindlichen Innenschuh (**10**), wobei  
    der Außenschuh (**20**) einen, mindestens ein Schuhbodenmaterial (**53**) enthaltenden Schuhboden (**52**) mit einer zur Außenschuhöffnung (**38**) gerichteten Schuhbodeninnenseite (**56**) aufweist,  
    und der Innenschuh (**10**) ein wasserdichtes Innenschuhmaterial (**15**) aufweist, wobei  
    der Innenschuh (**10**) einen Sohlenbereich (**12**) mit einer Sohlenaußenseite (**14**) hat und die Sohlenaußenseite (**14**) mit einer Beschichtung (**30**) aus einem Elastomer versehen ist.  
 25 2. Schuh (**1**) nach Anspruch 1, wobei die Beschichtung (**30**) eine Reibungszahl von größer 0,9 bezogen auf das Schuhbodenmaterial (**53**) der Schuhbodeninnenseite (**56**) aufweist.  
 30 3. Schuh (**1**) nach Anspruch 1, wobei der Schuhboden (**52**) eine die Schuhbodeninnenseite (**56**) bildende Brandsohle (**27**) aufweist.  
 35 4. Schuh (**1**) nach Anspruch 1, wobei der Schuhboden (**52**) eine die Schuhbodeninnenseite (**56**) bildende Außensohle (**24**) aufweist.  
 40 5. Schuh (**1**) nach Anspruch 3, wobei die Brandsohle (**27**) aus der Gruppe der Materialien wie Leder, Lederersatzstoffe, Kunststoffe, Textilien gewählt ist.  
 6. Schuh (**1**) nach Anspruch 3, wobei die Brandsohle (**27**) eine Kombination von mindestens zwei Brandsohlenmaterialen aus der Gruppe der Leder, Lederersatzstoffe, Kunststoffe, Textilien darstellt.  
 7. Schuh (**1**) nach Anspruch 4, wobei die Außensohle (**24**) aus der Gruppe der Materialien wie Leder, Gummi, Kunststoffe gewählt ist.  
 45 8. Schuh (**1**) nach Anspruch 1, wobei das Innenschuhmaterial (**15**) ein textiles Laminat (**80**) mit mindestens einer wasserdichten und wasser dampfdurchlässigen Funktionsschicht (**45**) ist.  
 9. Schuh (**1**) nach Anspruch 8, wobei die Funktionsschicht (**45**) eine Membrane oder ein Film ist.  
 10. Schuh (**1**) nach Anspruch 8, wobei die Funktionsschicht (**45**) aus der Gruppe von Stoffen bestehend aus Polyester, Polyamide, Polyolefine enthaltend Polyethylen und Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyketone, Polysulfone, Polycarbonate, Fluoropolymere, Polyacrylate, Polyurethane, Copolyetherester, Copolyetheramide gewählt ist.  
 50 11. Schuh (**1**) nach Anspruch 10, wobei die Funktionsschicht (**45**) expandiertes PTFE ist.  
 12. Schuh (**1**) nach Anspruch 1, wobei die Beschichtung (**30**) aus einem vulkanisierten Elastomer ist.  
 13. Schuh (**1**) nach Anspruch 1, wobei das Elastomer synthetische Polymere aufweist.  
 14. Schuh (**1**) nach Anspruch 13, wobei das Elastomer aus der Gruppe der Silikone, thermo-plastische Elastomere, Polyurethane, thermo-plastische Polyurethane ausgewählt ist.  
 55 15. Schuh (**1**) nach Anspruch 1, wobei das Elastomer aus einer Polymer-Dispersion, einer Polymer-Lösung, einer Polymer-Schmelze gebildet ist.  
 16. Schuh (**1**) nach Anspruch 15, wobei die Polymer-Dispersion (**95**) aus der Gruppe der Polychloropren-Homopolymeren (CR), der Acrylnitril-Butadien-Copolymere (NBR) und der carboxylierten Acrylnitril-Butadien-Copolymeren (XNBR), Polyurethane ausgewählt ist.  
 17. Schuh (**1**) nach Anspruch 15, wobei die Polymer-Dispersion (**95**) Naturkautschuk aufweist.  
 18. Schuh (**1**) nach Anspruch 15, wobei die Polymer-Dispersion (**95**) eine Polychloropren-Dispersion ist.  
 19. Schuh (**1**) nach Anspruch 1, wobei der Innenschuh (**10**) mindestens 10 industrielle Waschzyklen aushält.  
 60 20. Schuh (**1**) nach Anspruch 19, wobei der Innenschuh (**10**) nach mindestens 10 industriellen Waschzyklen waserdicht ist.  
 21. Schuh (**1**) nach Anspruch 1, wobei das Innenschuhmaterial (**15**) einem Wassereingangsdruck von größer als 0,13 bar standhält.  
 22. Schuh (**1**) nach Anspruch 8, wobei das textile Laminat (**80**) ein erstes textiles Flächengebilde (**82**) enthält, welches auf eine erste Seite (**47**) der Funktionsschicht (**45**) laminiert ist.  
 65 23. Schuh (**1**) nach Anspruch 22, wobei ein zweites textiles Flächengebilde (**84**) auf eine zweite Seite (**49**) der Funktionsschicht (**45**) laminiert ist.  
 24. Schuh (**1**) nach Anspruch 22, wobei das erste textile Flächengebilde (**82**) ein Gewebe, ein Gestricke, ein Vlies

# DE 199 51 542 A 1

oder ein Gewirke ist.

25. Schuh (1) nach Anspruch 23, wobei das zweite textile Flächengebilde (84) ein Gewebe, ein Gestricke, ein Vlies oder ein Gewirke ist.

26. Schuh (1) nach Anspruch 1, wobei der Innenschuh (10) mindestens zwei Innenschuhmaterialstücke (15) aufweist, welche durch mindestens eine Naht (13) miteinander verbunden sind.

27. Schuh (1) nach Anspruch 26, wobei die mindestens eine Naht (13) des Innenschuhs (10) mit einem wasserdichten Nahtabdichtungsband (86) verschweißt ist.

28. Schuh (1) nach Anspruch 1, wobei der Innenschuh (10) mit dem Außenschuh (20) lösbar verbunden ist.

29. Schuh (1) nach Anspruch 28, wobei der Innenschuh (10) einen oberen Innenschuhrand (16) mit einer ersten Befestigungsvorrichtung (40) und der Außenschuh (20) einen oberen Außenschuhrand (29) mit einer zweiten Befestigungsvorrichtung (50) aufweist und der Innenschuh (10) in dem Außenschuh (20) durch ein Verschließen der ersten Befestigungsvorrichtung (40) mit der zweiten Befestigungsvorrichtung (50) lösbar verbunden ist.

30. Verfahren zur Herstellung eines Innenschuhs (10) mit einem Sohlenbereich (12) mit den folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen eines Innenschuhs (10),
- b) Einführen eines Füllmaterials (98) in das Innere eines Innenschuh (10),
- c) Beschichten des Sohlenbereiches (12) des Innenschuhs (10) mit einem Elastomer.

31. Verfahren nach Anspruch 30, wobei nach Schritt c) im Schritt d) ein Trocknen der Beschichtung (30) erfolgt.

32. Verfahren nach Anspruch 31, wobei im Schritt d) das Trocknen bei einer Temperatur von 70°C in einer Zeit von maximal 30 min erfolgt.

33. Verfahren nach Anspruch 30, wobei nach Schritt d) im Schritt e) ein Vulkanisieren der Beschichtung (30) erfolgt.

34. Verfahren nach Anspruch 33, wobei im Schritt e) das Vulkanisieren bei einer Temperatur von 120°C in einer Zeit von maximal 20 min erfolgt.

35. Verfahren nach Anspruch 30, wobei als Füllmaterial (98) ein Schuhleisten verwendet wird.

36. Verfahren nach Anspruch 30, wobei das Beschichten ein Tauchen, ein Streichen, ein Besprühen ist.

37. Verfahren nach Anspruch 30, wobei das Elastomer synthetische Polymere aufweist.

38. Verfahren nach Anspruch 37, wobei das Elastomer aus der Gruppe der Silikone, thermo-plastische Elastomere, Polyurethane, thermo-plastische Polyurethane ausgewählt ist.

39. Verfahren nach Anspruch 30, wobei das Elastomer aus einer Polymer-Dispersion, einer Polymer-Lösung, einer Polymer-Schmelze gebildet ist.

40. Verfahren nach Anspruch 39, wobei die Polymer-Dispersion (95) aus der Gruppe der Polychloropren-Homopolymere (CR), der Acrylnitril-Butadien-Copolymere (NBR) und der carboxylierten Acrylnitril-Butadien-Copolymere (XNBR), Polyurethane ausgewählt ist.

41. Verfahren nach Anspruch 39, wobei die Polymer-Dispersion (95) Naturkautschuk enthält.

42. Verfahren nach Anspruch 39, wobei die Polymer-Dispersion (95) eine Polychloropren-Dispersion ist.

43. Verfahren nach Anspruch 39, wobei die Polymer-Dispersion (95) eine Viskosität von 40–600 mPas/s hat.

44. Verfahren nach Anspruch 43, wobei die Polymer-Dispersion (95) eine Viskosität von 40–80 mPas/s hat.

45. Innenschuh (10) zur Befestigung in einem Außenschuh (20),  
wobei der ein wasserdichtes Innenschuhmaterial (15) aufweisende Innenschuh (10) einen Sohlenbereich (12) mit einer Sohlenaußenseite (14) hat und  
die Sohlenaußenseite (14) mit einer Beschichtung (30) versehen ist, welche mit dem Innenschuhmaterial (15) einen Verbund bildet.

46. Innenschuh (10) nach Anspruch 45, wobei die Beschichtung (30) aus einem Elastomer ist.

47. Innenschuh (10) nach Anspruch 46, wobei die Beschichtung (30) aus einem vulkanisierten Elastomer ist.

48. Innenschuh (10) nach Anspruch 45, wobei das Innenschuhmaterial (15) ein Material mit Poren aufweist und die Beschichtung (30) mindestens teilweise in die Poren hinein penetriert.

49. Innenschuh (10) nach Anspruch 45, wobei das Innenschuhmaterial (15) ein Material ohne Poren aufweist und die Beschichtung (30) mindestens an der Sohlenaußenseite (14) haftet.

50. Innenschuh (10) nach Anspruch 45, wobei das Innenschuhmaterial (15) ein textiles Laminat (80) mit mindestens einer wasserdichten und wasserdampfdurchlässigen Funktionsschicht (45) ist.

51. Innenschuh (10) nach Anspruch 50, wobei die Funktionsschicht (45) eine Membrane oder ein Film ist.

52. Innenschuh (10) nach Anspruch 45, wobei die Funktionsschicht (45) aus der Gruppe von Stoffen bestehend aus Polyester, Polyamide, Polyolefine enthaltend Polyethylen und Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyketone, Polysulfone, Polycarbonate, Fluorpolymere, Polyacrylate, Polyurethane, Copolyetherester, Copolyetheramide gewählt ist.

53. Innenschuh (10) nach Anspruch 52, wobei die Funktionsschicht (45) expandiertes PTFE ist.

54. Innenschuh (10) nach Anspruch 46, wobei das Elastomer synthetische Polymere aufweist.

55. Innenschuh (10) nach Anspruch 52, wobei das Elastomer aus der Gruppe der Silikone, thermo-plastischen Elastomere, Polyurethane, thermo-plastischen Polyurethane ausgewählt ist.

56. Innenschuh (10) nach Anspruch 46, wobei das Elastomer aus einer Polymer-Dispersion, einer Polymer-Lösung, einer Polymer-Schmelze gebildet ist.

57. Innenschuh (10) nach Anspruch 56, wobei die Polymer-Dispersion (95) aus der Gruppe der Polychloropren-Homopolymere (CR), der Acrylnitril-Butadien-Copolymere (NBR) und der carboxylierten Acrylnitril-Butadien-Copolymere (XNBR), Polyurethane ausgewählt ist.

58. Innenschuh (10) nach Anspruch 56, wobei die Polymer-Dispersion (95) Naturkautschuk aufweist.

59. Innenschuh (10) nach Anspruch 56, wobei die Polymer-Dispersion (95) eine Polychloropren-Dispersion ist.

60. Innenschuh (10) nach Anspruch 45, wobei der Innenschuh (10) mindestens 10 industrielle Waschzyklen aushält.

# DE 199 51 542 A 1

61. Innenschuh (10) nach Anspruch 60, wobei der Innenschuh (10) nach mindestens 10 industriellen Waschzyklen wasserdicht ist.
62. Innenschuh (10) nach Anspruch 45, wobei das Innenschuhmaterial (15) einem Wassereingangsdruck von größer als 0,13 bar standhält.
- 5 63. Innenschuh (10) nach Anspruch 48, wobei das textile Laminat (80) ein erstes textiles Flächengebilde (82) enthält, welches auf eine erste Seite (47) der Funktionsschicht (45) laminiert ist.
64. Innenschuh (10) nach Anspruch 63, wobei ein zweites textiles Flächengebilde (84) auf eine zweite Seite (49) der Funktionsschicht (45) laminiert ist.
- 10 65. Innenschuh (10) nach Anspruch 63, wobei das erste textile Flächengebilde (82) ein Gewebe, ein Gestricke, ein Vlies oder ein Gewirke ist.
66. Innenschuh (10) nach Anspruch 64, wobei das zweite textile Flächengebilde (84) ein Gewebe, ein Gestricke, ein Vlies oder ein Gewirke ist.
- 15 67. Innenschuh (10) nach Anspruch 45, wobei der Innenschuh (10) einen oberen Innenschuhrand (16) mit einer ersten Befestigungsvorrichtung (40) zur Befestigung des Innenschuhs (10) am Außenschuh (20) aufweist.

---

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

---

20

25

30

35

40

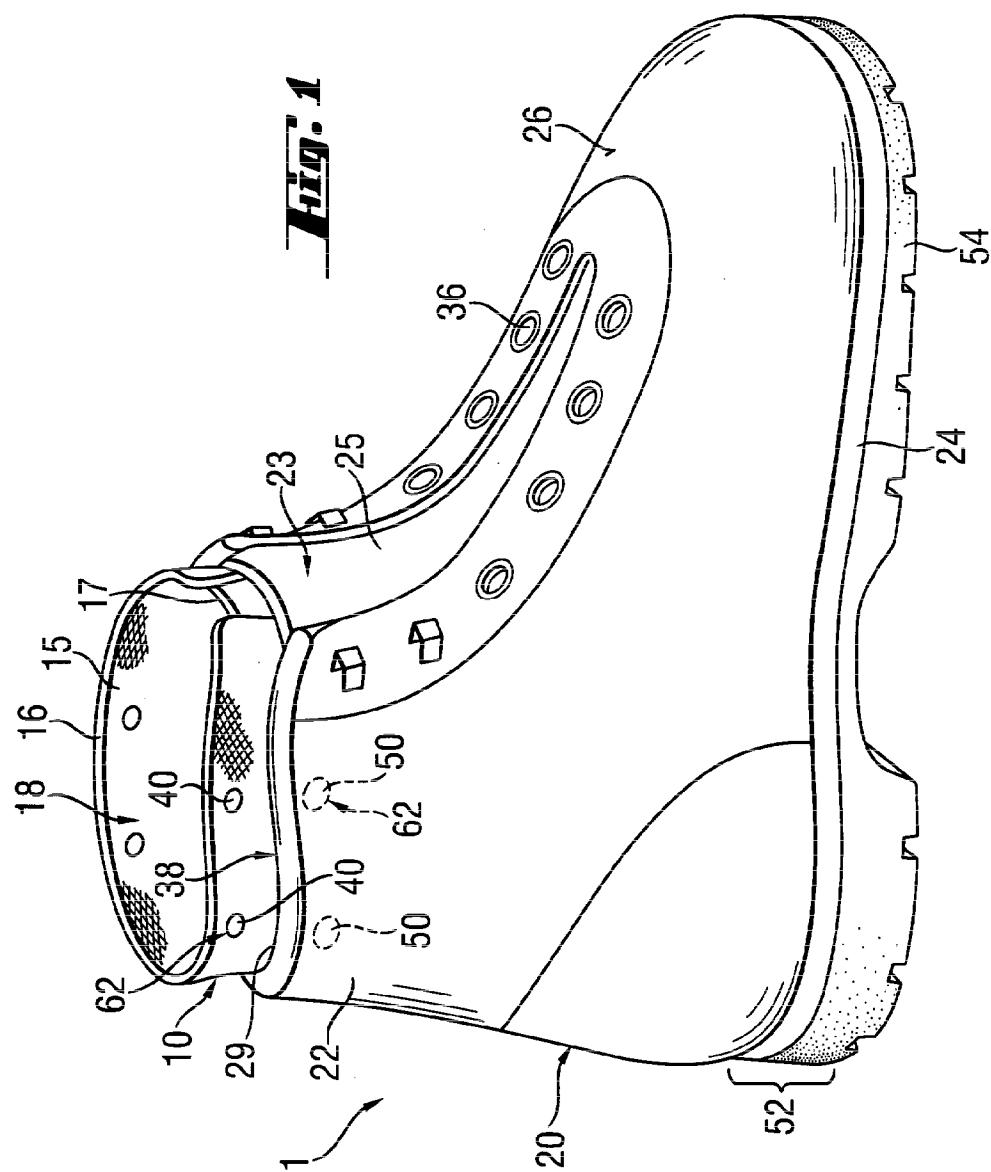
45

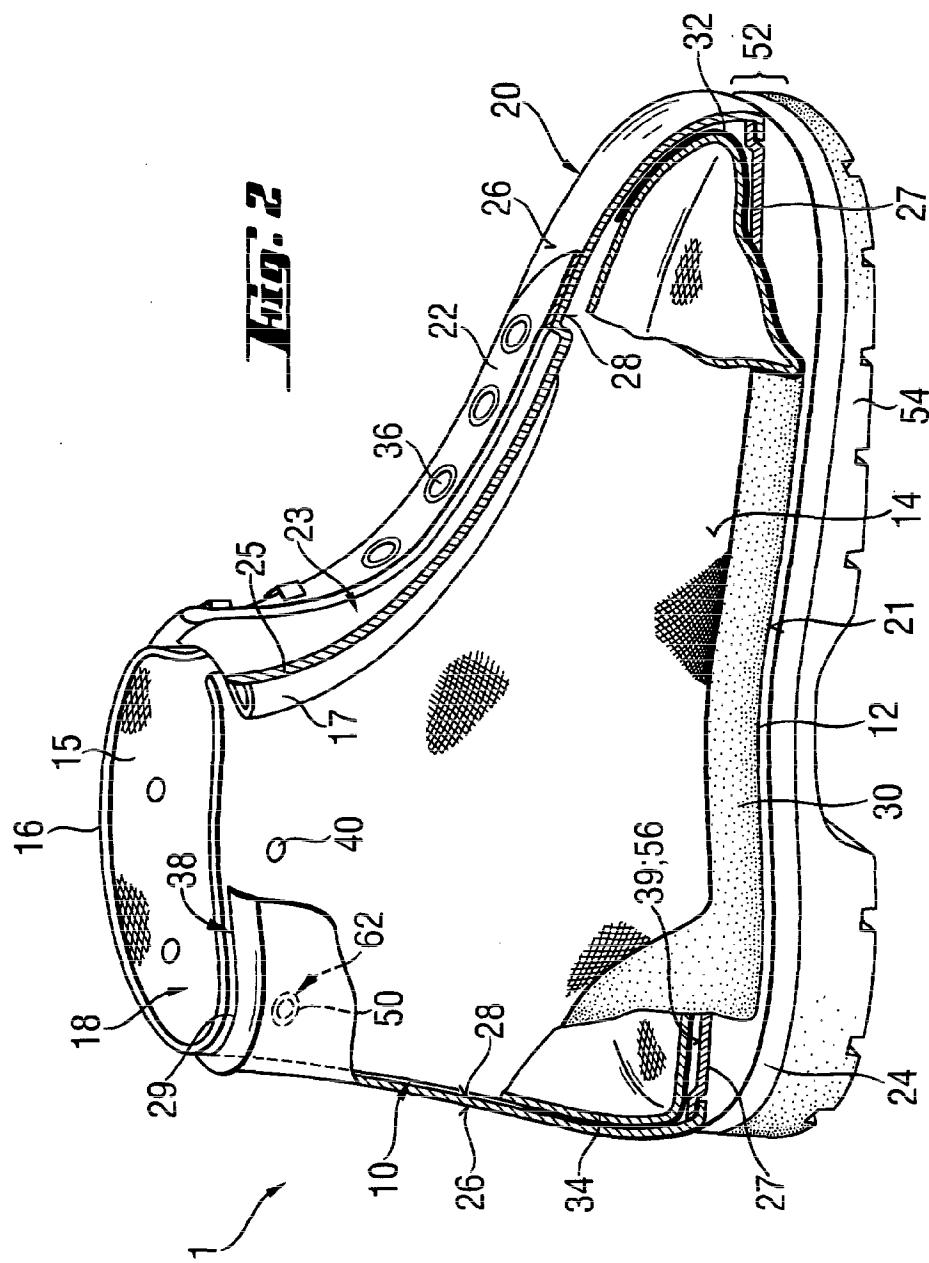
50

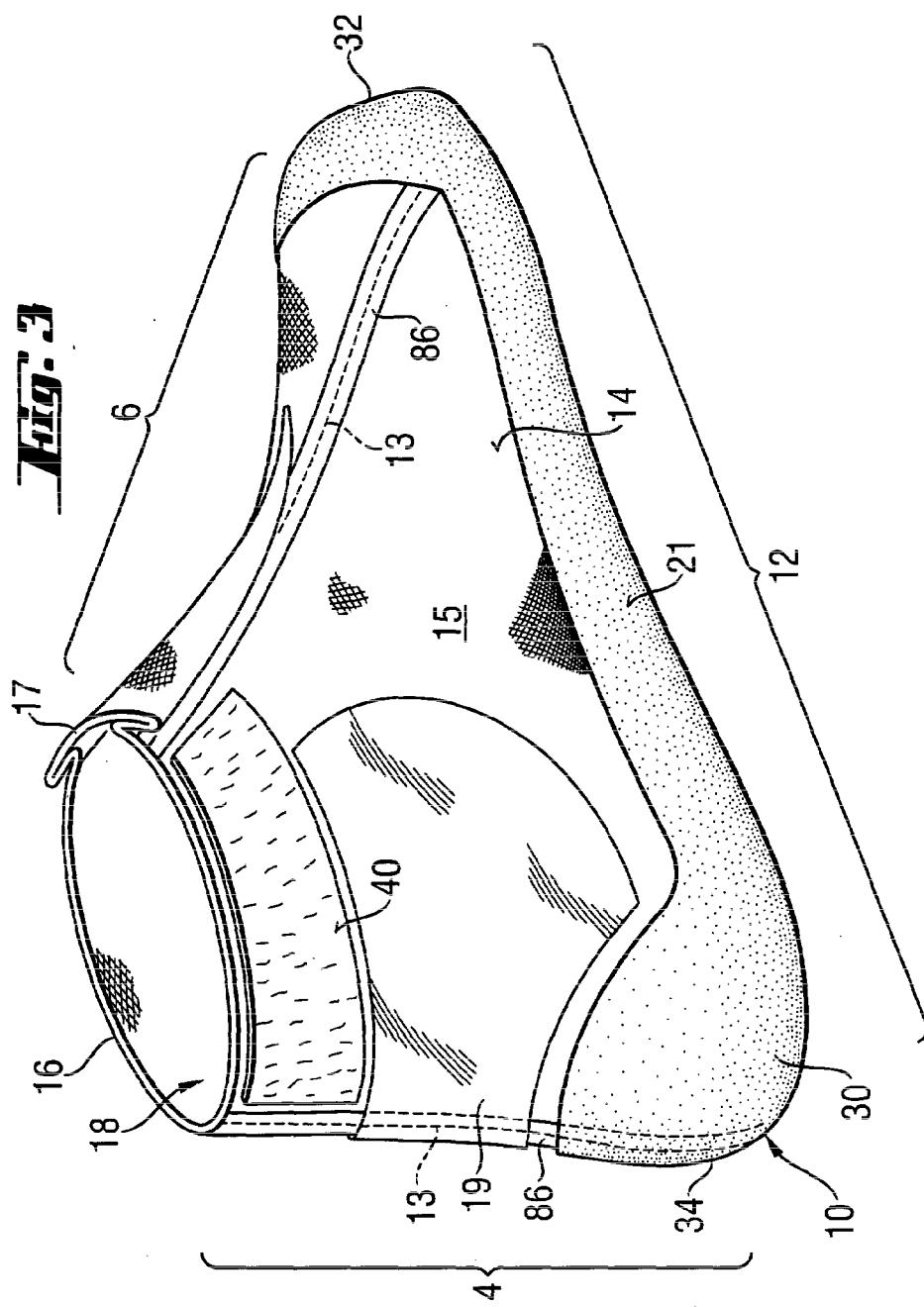
55

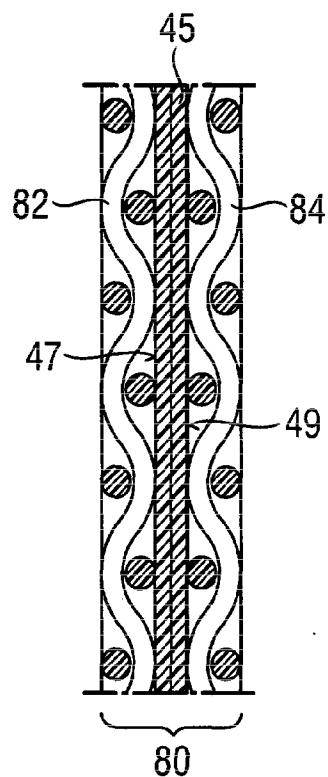
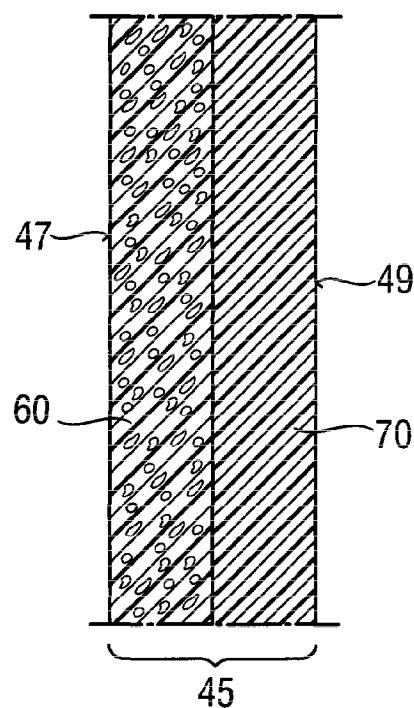
60

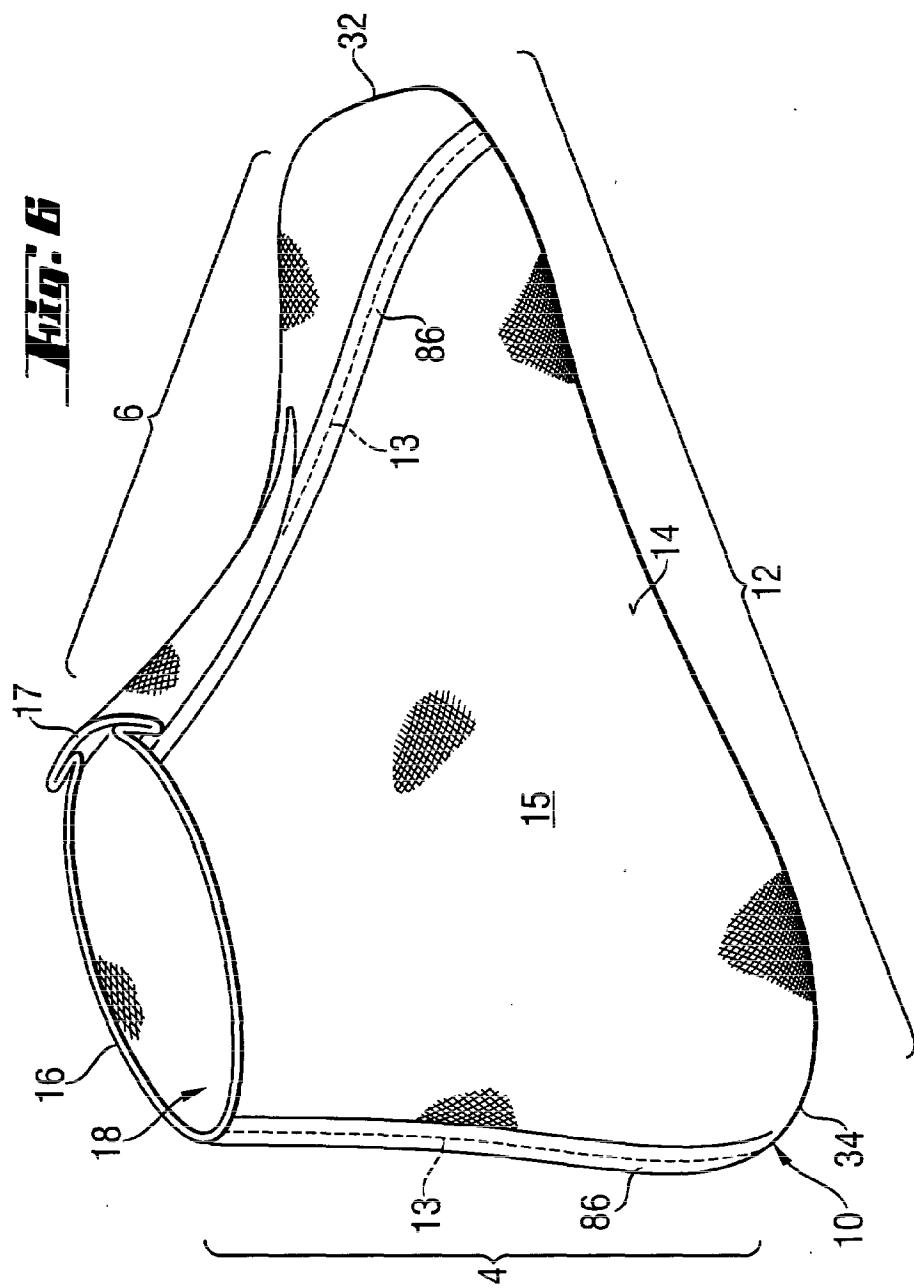
65

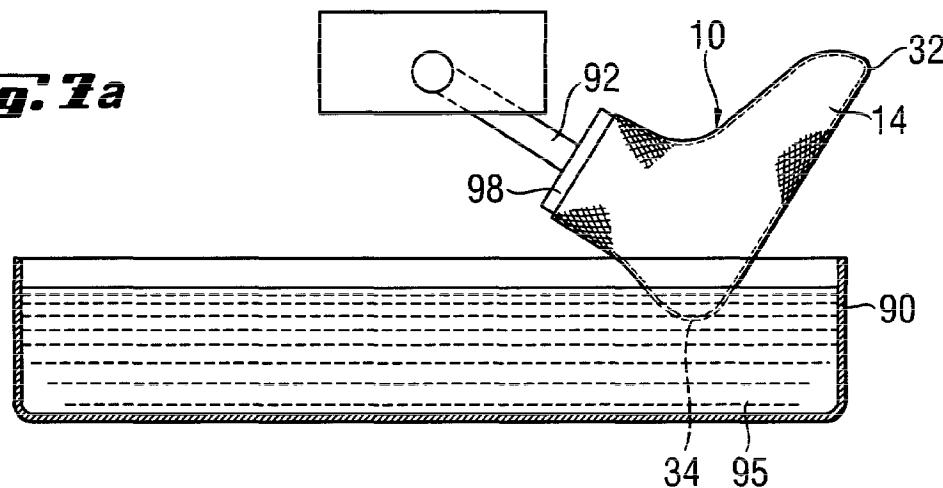
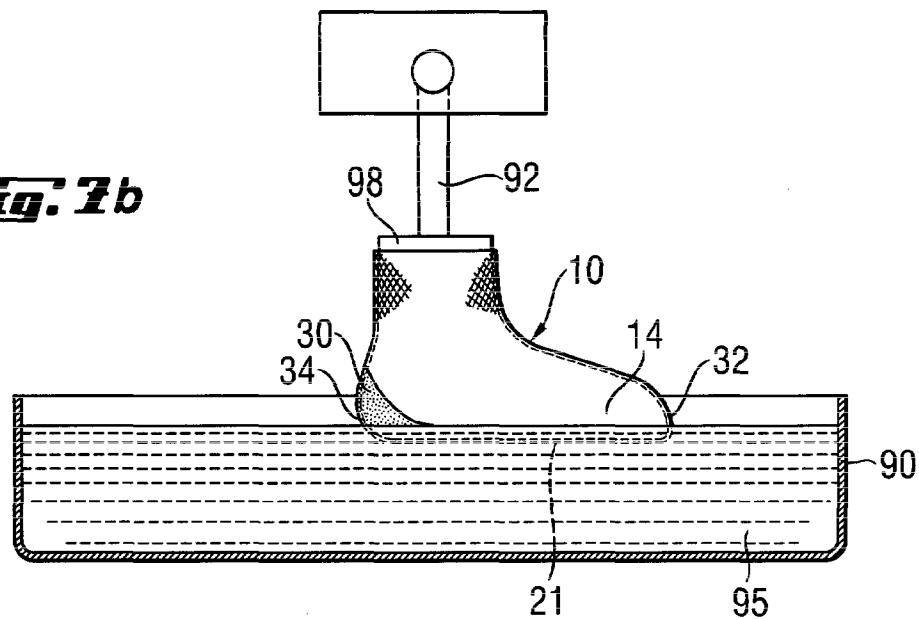
**Fig. 1**





***Fig. 4******Fig. 5***



***Fig. 7a******Fig. 7b******Fig. 7c***